Gran schwefelsaures Chelidonin auf einmal eingenommen, ohne durch etwas mehr, als durch den sehr bitteren, kratzend scharfen Geschmack, welcher hauptsächlich den Salzen des Chelidonins zukommt, belästigt worden zu seyn.

Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Harze;

von *H. Hefs.*

Betulin.

Diese Substanz wurde, wie bekannt, in der Birkenrinde entdeckt. Vor nicht langer Zeit gab Hünefeld*) zu ihrer Darstellung eine Methode an; um sie aber rein zu erhalten, mufs man auf folgende Weise verfahren. — Die gut getrocknete, in kleine Stücke zerschnittene äufsere Rinde der Birke erschöpft man zuerst mit kochendem Wasser, trocknet sie und zieht dann das Betulin mit kochendem Alkohol aus. Beim Erkalten setzt die filtrirte Flüssigkeit Betulin ab, welches man auf einem Filter sammelt, prefst und vollständig trocknen läfst. Es hat dann das Ansehen einer weifsen, pulverigen Masse; man löst sie in Aether auf und krystallisirt mehreremal um.

Das Betulin bildet keine regelmäfsigen Krystalle, sondern warzenförmige Massen; unter dem Mikroscope erscheint es völlig homogen und wie gummiartig. Sein Schmelzpunkt liegt nahe bei 200° C.; im geschmolzenen Zustande ist es vollkommen farblos und durchsichtig und stöfst den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde aus. Das Betulin läfst sich sublimiren; diefs mufs aber in einem Luftstrom ge-

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. VII. S. 54.

schehen, damit es nicht durch die zu lange andauernde Hitze theilweise zersetzt wird.

Das sublimirte Betulin wurde aus Aether krystallisirt und dann geschmolzen, um es von einer Spur Feuchtigkeit zu befreien. Es ist übrigens, selbst im pulverförmigen Zustande, nur wenig hygroscopisch.

0,254 lieferten 0,75 Kohlensäure = 0,20738 C. und
0,251 Wasser = 0,02788 H.

Zur genaueren Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Analyse mit einer gröfseren Probe von Betulin wiederholt, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Aether gereinigt war.

0,586 lieferten 1.723 Kohlensäure = 0,47642 C. und
0,58 Wasser = 0,06445 H.

Diese Analysen geben:

	I.		II.		Atome		berechnet
Kohlenstoff	81,64	—	81,30	—	40	—	81,11
Wasserstoff	10,97	—	10,99	—	66	—	10,92
Sauerstoff	7,39	—	7,71	—	3	—	7,97
	100,00		100,00				100,00.

Das Atomgewicht des Betulins wäre hiernach 3769,225. Das Betulin verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren; es besitzt die Eigenschaften der Unterharze; man mufs es defshalb mit diesen Substanzen vergleichen. Das Elemiharz gehört hierher; nach H. Rose hat es die Formel . . . . . $C_{20}\ H_{32}\ O$.

Nimmt man das Atom doppelt so hoch an, als H. Rose, so hat man . $C_{40}\ H_{64}\ O_2$.

Das Betulin ist . . . . . $C_{40}\ H_{66}\ O_3$.

Beide Formeln lassen sich nur in Uebereinstimmung bringen, wenn man für das Betulin annimmt . . . . $C_{40}\ H_{64}\ O_2 + H_2O$.

Wie kann aber eine Substanz, welche sich weder mit Alkalien noch mit Säuren verbindet, bei der zu ihrer Sublimation erforderlichen Temperatur ein Atom Wasser zurückhalten? Ohne zu behaupten, dafs dieſs unmöglich sey, wird man mir wenigstens zugeben, dafs es wenig wahrscheinlich ist. Gegenwärtig, wo wir weit genug vorgeschritten sind, um über diese oder jene rationelle Formel zu entscheiden, dürfen wir nichts annehmen, ohne eine gewissenhafte Untersuchung. Dieſs nöthigt mich, die Resultate von H. Rose nochmals anzuführen, welcher für das Elemiharz erhalten hat:*)

Kohlenstoff .	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff .	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff .	5,41	5,91	6,60
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel stimmt vollkommen mit den beiden ersten Analysen. Die dritte gibt indessen weniger Wasserstoff aber auch weniger Kohlenstoff. Die Zahl des Kohlenstoffs nimmt in der That zugleich mit der des Wasserstoffs ab, was ich für ein sicheres Zeichen einer unvollkommenen Verbrennung halte: dieſs bestimmte mich die Analyse zu wiederholen.

Die Reindarstellung des zur Analyse verwendeten Harzes, so wie seine Eigenschaften, wurden von Hrn. Rose so gut beschrieben, dafs es unnöthig ist, darauf zurückzukommen.

0,456 gaben 1,296 Kohlensäure und 0,471 Wasser.

Hiernach erhält man:

Kohlenstoff	84,64
Wasserstoff	11,47
Sauerstoff	4,89
	100,00.

Dieser Versuch befestigte meine Zweifel über die angeführten Resultate; ich konnte ihn aber noch nicht für ganz

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIII. S. 193.

genau betrachten, da die Harze im Allgemeinen schwer zu verbrennen sind.

Es wurden sehr schöne Krystalle von einer besonderen Bereitung, und durch wiederholte Krystallisationen erhalten, sehr sorgfältig analysirt

I. 0,309 gaben 0,954 Kohlensäure und 0.322 Wasser.
II. 0.3755 — 1,149 — — 0,388 —

Diefs gibt:

	I.		II.	Atome		berechnet
Kohlenstoff . . .	85.36	—	85,06	— 40	—	85.66
Wasserstoff . . .	11.51	—	11,54	— 66	—	11.53
Sauerstoff . . .	3,13	—	3.40	— 1	—	2.81
	100,00	—	100.00			100.00.

In dem Radikal sind also 66 Atome Wasserstoff enthalten; es reicht hin, die nach der Formel $C_{10} H_{64} O$ berechneten Zahlen

Kohlenstoff	85,96
Wasserstoff	11,22
Sauerstoff	2,82
	100.00

hier anzuführen, um zu beweisen, dafs wirklich die Zahl 66 und nicht 64, die in diesem Harze enthaltene Quantität Wasserstoff ausdrückt. Man ersieht hieraus, wie wichtig die genaue Bestimmung des Wasserstoffs ist.

Laurent fand vor Kurzem für die Zusammensetzung des Animeharzes die Zahlen: *)

Kohlenstoff	84,6
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	3,9
	100.0.

Die Interpretation von Laurent ist: „Die Formel läfst sich durch $C_{40} H_{34} + H_2 O$ ausdrücken, d. h. durch ein

*) Annal. de Chimie et de Physique T. LXVI. p. 315.

Hydrat des Grundradikals, dessen abgeleitete Verbindungen das Elemi- und Euphorbium-Harz sind.

Es ist klar, dafs Laurent von der Existenz einer Formel präoccupirt war, von der wir gesehen haben, dafs sie unrichtig ist; auch hatte er keinen Grund in den Unterharzen die Gegenwart von Wasser anzunehmen.

Es sind also nicht allein die physikalischen Eigenschaften, sondern auch die chemische Zusammensetzung, welche uns den Beweis aufdrängen, dafs das Elemi- und Anime-Harz ein und dasselbe krystallisirbare Unterharz enthalten. Es wird fast zur Gewifsheit, dafs das von Bonastre in der Wurzel des Theerbaums (de l'arbre à bœi) entdeckte Harz, dessen Analyse wir Hrn. Dumas *) verdanken, auch mit unserer Substanz identisch ist. Bei Vergleichung der Zahlen

	berechnet		Dumas
40 At. Kohlenstoff . . .	85,66	—	85,3
66 — Wasserstoff . . .	11,33	—	11,7
1 — Sauerstoff . . .	3,00	—	3,0
	100,00	—	100,0

wird es sehr wahrscheinlich, dafs sich diese Substanz in vielen natürlichen Harzen, in welchen es die Basis bildet, wieder findet. Es scheint geeignet zu seyn, sie durch einen eigenthümlichen Namen zu unterscheiden.

Hr. Rose hat für die Zusammensetzung einiger Resinate die Formel $R\,O + (C_{40}\,H_{64}\,O_4)$ gegeben. Es fragte sich damals, ob es nicht Quadri-Resinate seyen, da H. Trommsdorff für die Zusammensetzung des durch die Sylvinsäure gebildeten Resinats die Formel $R\,O + C_{40}\,H_{64}\,O_4$ gefunden hatte; diese Analyse wurde durch Liebig bestätigt. **)

Berzelius nahm, bei Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls an,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XV. S. 160.
**) Annal. d. Pharm. Bd. XIII. S. 169 u. 174.

dafs es ein Bi-Resinat sey, wodurch sich das Atom der Sylvinsäure auf $C_{20} H_{30} O_3$ reducirte.*) Wir finden aber bei der eben mitgetheilten Analyse der Unterharze 40 Atome Kohlenstoff auf ein und auf drei Atome Sauerstoff, so dafs es unmöglich ist, diese Zahl zu theilen, ohne auf sehr wenig wahrscheinliche Annahmen zu stofsen. Es scheint mir demnach gewifs zu seyn, dafs das Atom der sauren Harze das ist, wie es die directen Versuche geben, d. h. sie enthalten alle, wie die Unterharze, 40 Atome Kohlenstoff. Mulder gibt für die Zusammensetzung des Antiar-Harzes die Formel $C_{15} H_{24} O$. Es ist klar, dafs sich in diesen Zahlen der Kohlenstoff zum Wasserstoff verhält wie 40 : 60; man hätte dann $C_{40} H_{60} O_{2\frac{2}{3}}$. Dieses Harz besitzt nach Mulder saure Eigenschaften; er fand, dafs es, in seiner Verbindung mit Bleioxyd dreimal mehr Sauerstoff enthält, als das Oxyd. Mulder stellte 3 Analysen an; aber nur die erste gibt uns die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure: bei der zweiten Analyse verlor er die Kohlensäure und in der dritten erhielt er nur die Kohlensäure und kein Wasser: ich schlofs daraus, dafs das Resultat nicht gegen jeden Einwurf gesichert ist. Wir dürfen hoffen, dafs diese Anomalie unter der Hand dieses geschickten Chemikers verschwinden wird.

Von sauren Harzen verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Fritzsche eine Probe von Copaivaharz und von Sylvinsäure.

Das krystallisirte Copaivaharz gab mir, von 0,4345 Substanz 1,243 Kohlensäure und 0,3915 Wasser. Diefs giebt, verglichen mit der Analyse von H. Rose:

		Rose				berechnet
Kohlenstoff . . .	79,12	—	79,26	—	40	— 79,53
Wasserstoff . . .	10,01	—	10,15	—	62	— 10,06
Sauerstoff . . .	10,87	—	10,59	—	4	— 10,41
	100,00	—	100,00			100,00.

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XVI. S. 256.

Die Ansicht folgender Tabelle beweist, dafs diese Analysen nicht anders ausgedrückt werden können:

C_{40}	= 79,27	C_{40}	= 79,53	C_{40}	= 79,81
H_{64}	= 10,35	H_{62}	= 10,06	H_{60}	= 9,77
O_4	= 10,38	O_4	= 10,41	O_4	= 10,42
	100,00		100,00		100,00.

Nach diesem Resultat verschwindet also die vorgebliche Isomerie der Sylvinsäure mit dem Copaivaharze.

Das von mir als *Sylvinsäure* analysirte krystallisirbare Harz gab von 0,22 Substanz 0,574 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

Hieraus erhält man:

		Atome	berechnet
Kohlenstoff	72,14	— 40	— 72,24
Wasserstoff	8,74	— 60	— 8,84
Sauerstoff	19,12	— 8	— 19,92
	100,00		100,00.

Da ich das Resultat dieser Analyse für vollkommen sicher halte, so scheint es mir gewifs zu seyn, dafs es ein Harz gibt, mit demselben Radikal, wie das in der Sylvinsäure, welches aber doppelt so viel Sauerstoff enthält. Ich nenne dieses saure Harz *Oxysylvinsäure* und bemerke dabei, dafs ein saureres Harz, als die Sylvinsäure, schon vermuthet wurde. *)

Wir können demnach die Zusammensetzung der analysirten Harze durch folgende Formeln ausdrücken:

Elemi- und Anime-Harz . .	$C_{40}\ H_{66}\ O$
Betulinharz	$C_{40}\ H_{56}\ O_3$
Copaivaharz	$C_{40}\ H_{62}\ O_4$
Sylvinsäure	$C_{40}\ H_{60}\ O_4$
Oxysylvinsäure	$C_{40}\ H_{60}\ O_8$

Aus diesen Formeln läfst sich schliefsen: 1) dafs sich die Harze wesentlich durch ihren Wasserstoffgehalt unterscheiden; 2) dafs die Harze uns mehrere Beispiele liefern von einem und demselben organischen Radikal, das mit verschiedenen Sauerstoffquantitäten verbunden ist.

*) Berzelius Lehrbuch 1838, Bd. VII. S. 32.